

ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE LA NANOARCILLA EN LA CONTRACCIÓN DE PIEZAS PLÁSTICAS INYECTADAS

R. Revilla Díaz ^{1*}, S. Sánchez ²

^{1*} *Universidad Tecnológica de Coahuila. Avenida Industria Metalúrgica 2001, Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, Mexico. rrevilla@utc.edu.mx*

² *Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), P.O. Box 379, Saltillo, Coahuila, 25253, Mexico.*

Abstract

El objetivo principal de este trabajo, es investigar el efecto de la carga de nanoarcilla CLOISITE 20A, sobre la contracción de piezas inyectadas de polipropileno, haciendo un estudio comparativo de este mismo efecto, utilizando cargas de CaCO_3 y fibra de vidrio. Los resultados indican un mejor control de la contracción, ya que el efecto de la nanoarcilla es disminuir la contracción en forma similar tanto en la dirección del flujo como en la dirección transversal al mismo, a diferencia de las cargas tradicionales en donde se observa este efecto mucho mas marcado en dirección del flujo. Se observa, además, que con porcentajes bajos de nanoarcilla, se obtienen resultados similares a los que se obtiene con CaCO_3 , que es una de las cargas usadas comúnmente en la industria para el control de la contracción. Se hace también un comparativo de las propiedades mecánicas y térmicas, obteniéndose resultados que concuerdan con los reportados por otros autores. Se pudo apreciar como el método de preparación del nanocompuesto afecta la dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica.

Introducción

Los así llamados nanocompuestos son una nueva clase de materiales de relleno y refuerzo en la industria del plástico. En pruebas experimentales, este tipo de materiales ha mostrado una mejora significativa en las propiedades de los compuestos, aun a porcentajes relativamente bajos, comparados con los niveles usados en rellenos tradicionales. Se ha experimentado con nanotubos de carbono, habiéndose observado un sensible aumento en la razón de cristalización y una disminución del tiempo de cristalización (1). Una de las mas prometedoras formulaciones es el uso de cierto tipo de arcillas que tienen la capacidad de exfoliar al ser dispersas en una matriz polimérica (2-4). Varios estudios han demostrado que el uso de ciertos organosilicatos produce una mejora significativa en una amplia gama de propiedades, tales como, las mecánicas, estabilidad dimensional y térmica, propiedades de barrera a diferentes gases y como retardantes de flama (4-6). Una condición para obtener esta amplia gama de mejoras en las propiedades de los nanocompuestos, es que las nanopartículas de la arcilla sean bien dispersadas y que las macromoléculas del polímero se intercalen en arcilla exfoliada. Para lograr esto y que además haya una buena adhesión interfacial, es necesario modificar la propiedad hidrofílica de la arcilla, antes de ser dispersada en la matriz polimérica organofílica, para que se pueda producir su exfoliación, aumentando de esta manera el área interfacial y la razón de aspecto, mejorando el efecto de refuerzo. Uno de los polímeros con mayor atractivo en la industria del plástico es el Polipropileno (PP), por su bajo costo y densidad, una gran versatilidad en propiedades, aplicaciones y la facilidad de reciclado (6,7). La dificultad que se presenta con el PP para dispersar de manera homogénea y exfoliar las partículas de arcilla a nivel nanométrico, es la baja polaridad de esta resina, que la hacen incompatible con los grupos polares hidroxilo de la arcilla (4,6). Varios autores (7-10) han demostrado que la mejora en las propiedades de los compuestos de polipropileno es influenciada por varios parámetros, entre otros, la temperatura de mezclado, el proceso por el que se obtiene el nanocompuesto, la estructura química de la arcilla orgánica y por el tipo y concentración del compatibilizador.

Nanocompuestos con base en el PP son materiales muy atractivos para la industria automotriz, principalmente por algunas de sus características tales como su baja densidad, su facilidad de reciclado debido al bajo contenido de relleno y por su estabilidad térmica y dimensional (7). Además de estas propiedades, los nanocompuestos ofrecen mejores propiedades mecánicas y también ciclos de producción mas cortos debido al aumento en la razón de cristalización (11,12). Rellenos inorgánicos convencionales como carbonato de calcio, talco, fibra de vidrio, mica, entre otros, han sido tradicionalmente usados como refuerzo en termoplásticos, para disminuir costos y mejorar sus propiedades mecánicas. La mejora en estas propiedades depende del porcentaje de relleno, de la forma y tamaño de las partículas, de la interacción entre el polímero y las partículas de relleno y de su grado de dispersión en la matriz polimérica. El porcentaje de relleno necesario para obtener las propiedades deseadas, es alto, 20-50% en peso, comparado con los niveles en los nanocompuestos, 4-6% en peso (7). Uno de los principales problemas que se presenta en la industria de la inyección de plástico, es el de la contracción que se produce durante y posterior a la solidificación de la pieza. La contracción, aunque un fenómeno volumétrico, usualmente es medido por la diferencia con las dimensiones del molde a temperatura ambiente dentro de las siguiente 48 horas después de la inyección. La contracción en piezas moldeadas por inyección es influenciada por las acciones tomadas en cada una de las etapas del proceso de manufactura: el diseño de la pieza, la selección del material, el diseño y fabricación del molde y los diferentes parámetros del proceso. Muchos rellenos y refuerzos inorgánicos usados en los termoplásticos, tienen un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo y son, por esta razón, utilizados para controlar la contracción. Cuando una pieza moldeada por inyección, con relleno o refuerzo inorgánico, es enfriada durante el proceso, el relleno o refuerzo tiende contraer significativamente menos que la matriz polimérica. La literatura en donde se hacen estudios comparativos de los nanocompuestos con compuestos tradicionales, se enfoca principalmente en las ventajas de disminución de peso y de la razón costo/desempeño (13), especialmente en lo que se refiere a las propiedades mecánicas. Solo unos pocos trabajos son enfocados en hacer un estudio del desempeño de nanocompuestos contra compuestos tradicionales, usando niveles iguales de carga (7). Este trabajo describe un estudio comparativo de un nanocompuesto de PP con una órgano arcilla, contra microcompuestos de PP y cargas tradicionales como carbonato de calcio y fibra de vidrio, en 3 niveles de carga, 4, 6 y 10% en peso. La relativa influencia de cada tipo de carga fue observada a partir de mediciones, de estabilidad dimensional (contracción) y de pruebas mecánicas y térmicas.

Sección Experimental

Un homopolímero comercial, PP HP423, con un MFR de 3.2 g/min., fue usado como base para obtener las formulaciones con los niveles de carga requeridos. Un Polipropileno con 1% de anhídrido maléico, PP-g-MA, fue usado como agente de acoplamiento en los nanocompuestos PP-arcilla. Una arcilla comercial modificada, Cloisite 20A, de Southern Clay Products Co. fue utilizada en la formulación de los nanocompuestos PP-arcilla. Para la formulación de los microcompuestos con cargas de carbonato de calcio y fibra de vidrio se usaron polipropileno comerciales con 20% de carga en peso.

Para preparar las formulaciones con nanoarcilla, primero se obtuvo un concentrado de Polipropileno con un 40% de nanoarcilla Cloisite 20A. Para ello se utilizo un extrusor W & P doble husillo con el fin de extruir y peletizar una mezcla de PP-g-MA y nanoarcilla al 40%. Utilizando el mismo extrusor, este concentrado se utilizó para preparar las

formulaciones al 4%, 6% y 10% de nanoarcilla, mezclando PP HP423, PP-g-MA y concentrado, en las proporciones adecuadas para obtener la concentración requerida de nanoarcilla en el nanocompuestos. Para la obtención de los microcompuestos, se paso por el extrusor una mezcla de PP HP423 y polipropileno con 20% de carga (carbonato de calcio o fibra de vidrio), en las proporciones adecuadas para obtener la concentración requerida de carga. Se inyectaron probetas de cada una de las formulaciones y se tomaron sus dimensiones inmediatamente después, a las 24 y 48 horas de la salida del molde, con el fin de evaluar la contracción de acuerdo con la norma ASTM D 955. El modulo de flexión y la resistencia al impacto se evaluaron de acuerdo a las normas ASTM D 790 y ASTM D 256, respectivamente. La temperatura de flexión bajo carga fue medida de acuerdo a la norma ASTM D 648. Para evaluar la estabilidad térmica se llevo a cabo un análisis termogravimétrico (TGA). La temperatura de cristalización se obtuvo usando calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Resultados y Discusiones

Los resultados obtenidos de contracción en función del porcentaje de carga para los diferentes compuestos se muestran en la figura 1 para la contracción en dirección de flujo y la figura 2 para la contracción en dirección transversal. Los resultados indican un mejor control de la contracción, ya que el efecto de la nanoarcilla es disminuir la contracción en forma similar tanto en la dirección del flujo como en la dirección transversal con un mismo contenido de carga, a diferencia de las cargas de fibra de vidrio en donde se observa este efecto mucho mas marcado en dirección del flujo. Se observa, además, que con porcentajes bajos de nanoarcilla, se obtienen resultados similares a los que se obtiene con CaCO_3 , que es una de las cargas usadas comúnmente en la industria para el control de la contracción. Se observa también mayor diferencia en la contracción a 48 horas respecto a la de 0 horas para todos lo casos pero esta diferencia es mayor en las muestras a base de nanoarcillas lo cual sugiere que esta nanoarcillas contribuyen en mantener una mayor contracción con el tiempo pero esta contracción es menor a la obtenida en muestras a base de CaCO_3 y fibra de vidrio sobre todo en muestra evaluadas en dirección transversal. Se encontró que el efecto de las arcillas en la contracción solo es superada por la fibra de vidrio en la dirección de flujo ya que como es sabido la fibra de vidrio presenta una menor contracción en la dirección de su orientación. Los resultados del TGA demostraron que la carga de fibra de vidrio afectan solo ligeramente la estabilidad térmica y que la nanoarcilla y el carbonato de calcio la mejoran como se muestra en las figura 3 y 4, sin embargo, como lo muestra la figura 4, se muestra una mayor estabilidad térmica del nanocompuesto comparada con el microcompuesto con carbonato de calcio. La Fig. 3. también muestra que el porcentaje de carga de nanoarcilla no afecta significativamente la estabilidad térmica.

Conclusiones

Se hizo un estudio comparativo entre rellenos convencionales y nanoarcillas de montmorillonita (MMT) como aditivos en compuestos de PP. Se observaron diferencias en el control del encogimiento observándose un mejor control para aquellos compuestos a base de nanoarcilla tanto en dirección trasversal como de flujo. Esto se comprobó mediante pruebas de medición del encogimiento. Se pudo comprobar mediante pruebas de TGA que las nanoarcillas ofrecen una mayor estabilidad térmica en comparación con la resina sola y con cargas del tipo convencional como CaCO_3 y fibra de vidrio.

Referencias

1. L. Valentín; J. Biagiotti; J. M. Kenny; M. A. L. Manchado. Journal Of Applied Polymer Science, 89 (10): 2657-2663, sep 6 2003
2. AB. Morgan; JW. Gilman. Journal Of Applied Polymer Science, 87 (8): 1329-1338, feb 22 2003.
3. Q. Zhang; Y. Wang, Q. Fu. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 41 (1): 1-10 Jan 1 2003
4. M. Kawasumi; N. Hasegawa; M. Kato; A.Usuki; A. Okada. Macromolecules 1997, 30, 6333-6338.
5. Q. Zhang; Y. Wang; Q. Fu. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 41 (1): 1-10 Jan 1 2003.
6. D. Garcia-López; O. Picazo; J. Merino; J. M. Pastor. European Polymer Journal, 39 (2003) 945-950.
7. A. Vaxman; N. Tsalic; D. Benderly; R. Shalom. ANTEC proceedings 2004, 1887-1891.
8. P. Kodgire R. Kalgaonkar; S. Hambir; N. Bulakh; J. P. Jog. J of Appl Polym Sci., 81 (2001) 1786
9. P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, R. Miilhaupt. Macromol. Mater. Eng., 275, 8 (2000)
10. H. Wang, C. Zeng, P. Svoboda, LJ Lee, ANTEC proceedings 2001, CD
11. W. B. Xu; M. L. Ge; P. S. He. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 40 (5): 408-414, mar 1 2002
12. J. S. Ma; S. M. Zhang; Z. N. Qi; V. Li; Y. L. Hu. Journal Of Applied Polymer Science, 83 (9): 1978-1985, feb 28 2002.
13. T.S. Ellis, J.S. D'Angelo, J of Appl Polym Sci., 90, 1639 (2003)

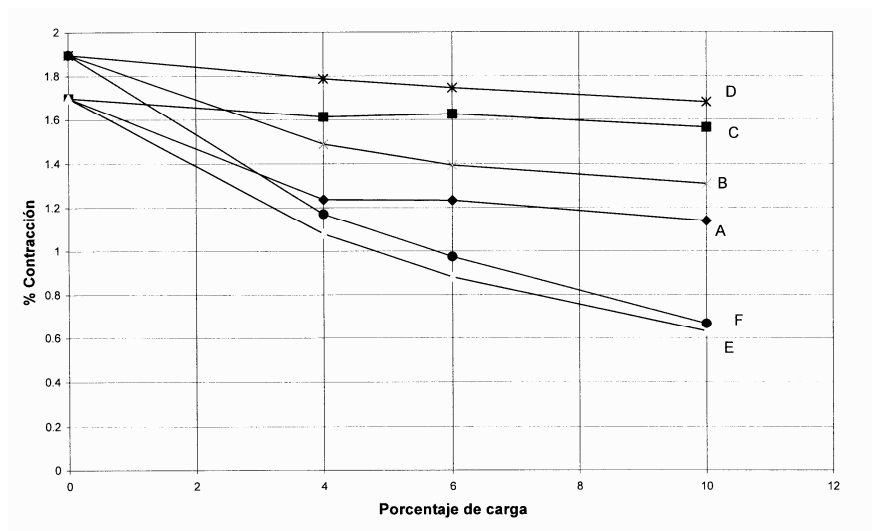


Fig. 1. Contracción en dirección del flujo, con carga de MMT a 0 y 48 hrs. (A y B), con CaCO₃ a 0 y 48 hrs. (C y D) y fibra de vidrio a 0 y 48 hrs.(E y F)

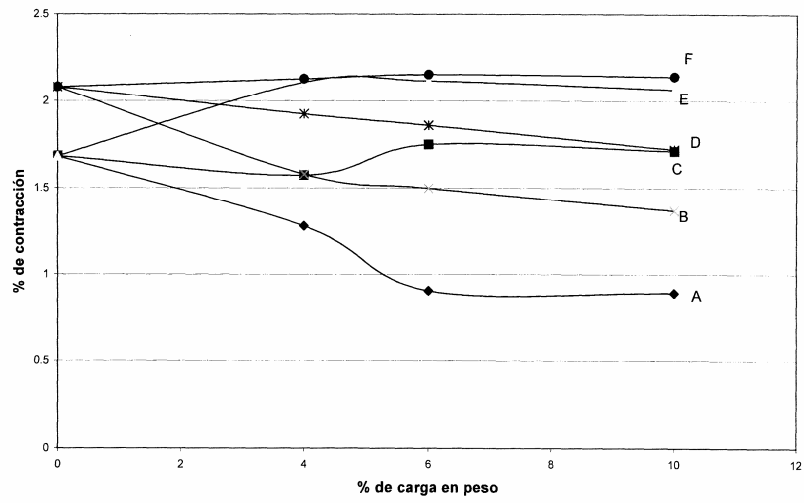


Fig. 2. Contracción transversal al flujo, con carga de MMT a 0 y 48 hrs. (A y B), con CaCO₃ a 0 y 48 hrs. (C y D) y fibra de vidrio a 0 y 48 hrs. (E y F)

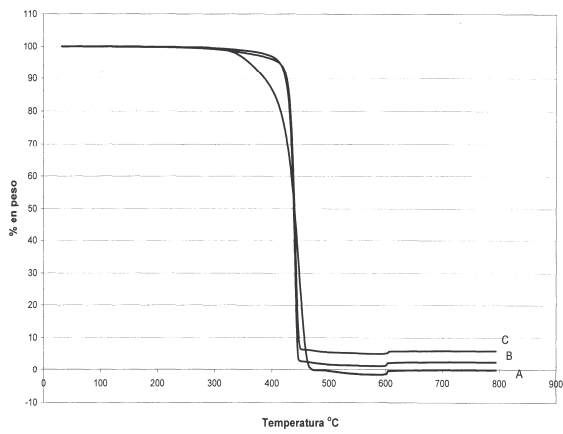


Fig. 3. Termogramas de PP solo (A), PP + 4% de MMT (B) y PP + 10% de MMT (C)

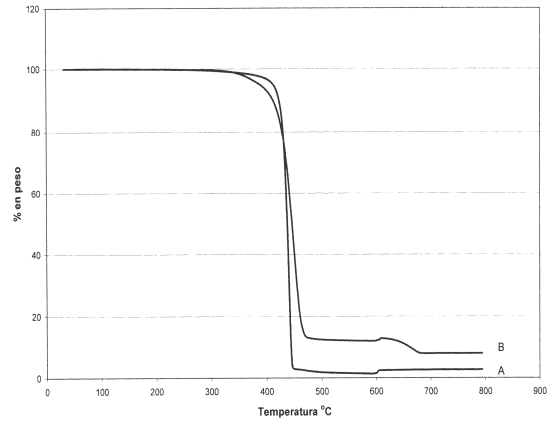


Fig. 4. Termogramas de PP+ 4% de MMT (A), PP + 10% de CaCO₃ (B)